



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ :

C01B 33/193

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 99/36360

(43) Date de publication internationale:

22 juillet 1999 (22.07.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00110

(22) Date de dépôt international: 20 janvier 1999 (20.01.99)

(30) Données relatives à la priorité:

98/00564

20 janvier 1998 (20.01.98)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AMICHE, Frédéric
[FR/FR]; 8, avenue du Bois de la Marche, F-92420
Vaucresson (FR). DROMARD, Adrien [FR/FR]; 24,
rue Vendôme, F-69006 Lyon (FR). CHEVALLIER,
Yvonnick [FR/FR]; 36, rue des Trois Amants, F-69270
Fontaines-Saint-Martin (FR). LAHARY, Pierre-Yves
[FR/FR]; 26, rue Malesherbes, F-69006 Lyon (FR).(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer,
F-92408 Courbevoie Cedex (FR).(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA,
CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK,
MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM,
KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.**Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.*(54) Title: SILICA MICROBEADS HAVING SENSORY PROPERTIES IN THE MOUTH, THEIR METHOD OF PRODUCTION AND
TOOTHPASTE PRODUCTS CONTAINING SAME(54) Titre: MICROPERLES DE SILICE A PROPRIÉTÉ SENSORIELLE EN BOUCHE, LEUR PROCÉDE DE PRÉPARATION ET
COMPOSITIONS DENTIFRICES LES CONTENANT

(57) Abstract

The invention relates to precipitated silica microbeads having sensory properties in the mouth and a specific surface CTAB of at least 100 m²/g, an oil absorption DOP of at least 200 ml/g, a mean particle diameter of between 50 and 600 µm, at the surface between 0.5 and 2 parts by weight (expressed as zinc metal) of a zinc derivative with a degree of oxidation of 2 per 100 parts by weight of silica, a pH of between 7 and 9, and possibly between 0.2 and 5 parts by weight of a white pigment for 100 parts by weight of silica. The invention also relates to a method for producing said microbeads by precipitation, treatment of the silica slurry with a soluble zinc compound, mechanical thinning of the cake resulting from the separation of the treated silica slurry, and drying by atomisation. The invention further relates to their use in toothpaste preparations as sensory agents acting in the mouth.

(57) Abrégé

Microperles de silice de précipitation, à propriété sensorielle en bouche, présentant: une surface spécifique CTAB d'au moins 100 m²/g; une prise d'huile DOP d'au moins 200 ml/g; un diamètre médian de particule de 50 à 600 µm; en surface de 0,5 à 2 parties en poids (exprimés en zinc métal) d'un dérivé du zinc à un degré d'oxydation "2" pour 100 parties en poids de silice; un pH de 7 à 9; éventuellement de 0,2 à 5 parties en poids d'un pigment blanc pour 100 parties en poids de silice. Leur procédé de préparation par précipitation, avec traitement de la bouillie de silice par un composé soluble du zinc, fluidification mécanique du gâteau issu de la séparation de la bouillie de silice traitée, et séchage par atomisation. Leur utilisation dans les compositions dentifrices, comme agent sensoriel en bouche.

AU 2060699

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

MICROPERLES DE SILICE A PROPRIETE SENSORIELLE EN BOUCHE, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET COMPOSITIONS DENTIFRICES LES CONTENANT

La présente invention a pour objet des microperles de silice à propriété sensorielle
5 en bouche, leur procédé de préparation, leur utilisation comme additif sensoriel dans les compositions dentifrices et les compositions dentifrices contenant lesdites microperles.

Les charges minérales utilisées dans les pâtes dentifrices ont généralement des tailles de particules inférieures à 50µm et n'apportent pas d'effet sensoriel spécifique.

L'idée d'introduire dans les pâtes dentifrices des particules minérales de grosse
10 taille (au moins 100µm) et de cohésion limitée, apportant un effet sensoriel par désintégration au brossage est connu.

Le brevet US-A-4,871,396 décrit l'introduction dans les pâtes dentifrices de granules se désintégrant au brossage, obtenues par atomisation d'une dispersion aqueuse d'au moins deux poudres inorganiques (zéolite et silice colloïdale en particulier),
15 la silice colloïdale ayant la fonction d'un liant.

La demande de brevet GB-A-2 272 640 décrit des granules de 0,03 à 3 mm à base de silice de précipitation épaississante obtenues de préférence par granulation et leur utilisation dans les pâtes dentifrices.

Les demandes de brevet WO 96/09033 et WO 96/09034 décrivent des granules de
20 40 à 600 µm obtenues par granulation d'un mélange de deux types de silice, de la silice dite abrasive d'une part et de la silice dite épaississante d'autre part, et l'utilisation de ces granules dans les pâtes dentifrices ; la cohésion des granules est ajustée par le rapport silice abrasive / silice épaississante.

Des microperles de silice de précipitation définie par des caractéristiques de surface spécifique BET et CTAB d'au moins 100 m²/g et une prise d'huile DOP d'au moins 200 ml/100 g, obtenues par atomisation sont connues comme charges renforçantes dans les élastomères.
25

L'obtention de ces microperles nécessite la mise en oeuvre, pour la réalisation de l'opération d'atomisation, d'une suspension de silice à haute teneur en extrait sec, généralement d'au moins 15%. De tels extraits secs sont généralement obtenus par compactage des gâteaux de filtration et remise en suspension (appelée fluidification ou délitage) pour obtenir un niveau de viscosité compatible avec une opération d'atomisation.
30

Il a été proposé de réaliser cette opération de fluidification ou délitage par broyage humide (FR-A-2 453 880), par acidification (FR-A-2 453 880) ou par addition de sels d'aluminium (FR-A-2 536380).
35

Le délitage par broyage humide présente l'inconvénient d'une productivité insuffisante et d'un manque de stabilité des suspensions délitées à la sortie du broyeur.

Le délitage par acidification conduit à des microperles de cohésion difficilement contrôlable ; celui par addition de sels d'aluminium conduit à des microperles réagissant avec les ions fluorures et autres agents anti-caries présents dans les dentifrices.

En outre ces microperles présentent l'inconvénient de présenter un faible indice de réfraction et ainsi de ne pas être suffisamment visibles dans les compositions dentifrices.

Il est connu de traiter ou de fonctionnaliser la surface des particules de silice à l'aide de dérivés hydrosolubles du zinc afin de modifier les interactions ou la réactivité de celle-ci avec le milieu dans lequel elle se trouve formulée.

Ainsi la demande de brevet FR-A-2 632 185 décrit la modification par traitement avec un zincate alcalin de silice précipitée abrasive ou épaississante de faible granulométrie (de 1 à 10 μm) afin d'améliorer la compatibilité de la silice avec des formulations dentifrices contenant des dérivés du zinc.

Le brevet EP-A-356 406 décrit la modification, par du chlorure de zinc, de la surface de charges pour papier constituées de particules formées d'un coeur de carbonate de calcium et d'une coquille de silice, ce afin de les rendre insensibles aux milieux acides.

Les demandes de brevets WO96/30302 et WO96/30301 visent des microperles de silice de grosse granulométrie, utilisées pour le renforcement des élastomères, lesdites microperles ayant été modifiées par un traitement à l'aide d'un composé du zinc (sulfate de zinc) en quantité élevée (1 à 5 parties en poids exprimé en Zn métal pour 100 parties en poids de silice SiO_2), suivi d'une étape de délitage réalisée de préférence en présence d'un sel d'aluminium. En formulation dentifrice, de telles microperles présenteraient les inconvénients d'une visibilité insuffisante en raison de leur faible indice de réfraction, d'une mauvaise compatibilité avec les ions fluorures en raison de la présence préférentielle de sel d'aluminium.

La Demanderesse a trouvé des microperles de silice non ou faiblement abrasive, qui en raison de leur meilleur facteur de forme (particules sphériques, peu ou pas angulaires, de répartition de taille homogène) et de leur cohésion contrôlée amenée par la présence en surface d'une faible quantité d'un dérivé du zinc, apporte dans les pâtes dentifrices un effet sensoriel spécifique amélioré par rapport à celui conféré par des granules de silice épaississante de même diamètre ou par des granules de mélange de silice abrasive et épaississante. En outre ces microperles sont compatibles avec les autres ingrédients de la formulation dentifrice.

Par ailleurs, le procédé de préparation par précipitation mis en oeuvre permet l'ajout au cours de la synthèse, de pigments, blancs notamment, tels que le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc, améliorant la visibilité des microperles de silice dans la pâte dentifrice et ce sans dégradation de la cohésion desdites microperles.

Un premier objet de l'invention consiste en des microperles de silice de précipitation, utilisables comme additif sensoriel dans les compositions dentifrices, caractérisées en ce qu'elles présentent :

* une surface spécifique CTAB d'au moins 100 m²/g, de préférence de l'ordre de 120 à 250 m²/g, tout particulièrement de l'ordre de 140 à 200 m²/g.

* une prise d'huile DOP d'au moins 200 ml/g, de préférence de l'ordre de 200 à 350 ml/g

* un diamètre médian de particule de 50 à 600µm, généralement de l'ordre de 100 à 400µm

* en surface de 0,5 à 2 parties en poids, de préférence de 0,5 à moins de 2 parties en poids, tout particulièrement de 0,6 à 1,5 partie en poids (exprimée en zinc métal) d'un dérivé du zinc à un degré d'oxydation "2" pour 100 parties en poids de silice (SiO₂).

* un pH de l'ordre de 7 à 9, de préférence de l'ordre de 7,5 à 8,7.

La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NFT 45007 (novembre 1987).

La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme ISO 787/5 en mettant en oeuvre du dioctylphtalate.

La diamètre médian en poids d₅₀ des particules de silice est déterminé à l'aide d'un appareil SYMPATEC HELOS. Cet appareil applique le principe de la diffraction FRAUNHOFFER et met en oeuvre un laser He/Ne de faible puissance. L'échantillon est préalablement dispersé par agitation mécanique, sans application d'ultrasons, dans l'eau pendant 30 secondes pour obtenir une suspension aqueuse.

L'analyse granumométrique est aussi effectuée par tamisage à sec selon la norme NF X 11-507.

Le pH est mesuré selon la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension à 5% en poids dans l'eau désionisée)

Lesdites microperles présentent en outre une surface spécifique BET d'au moins 100 m²/g, de préférence de l'ordre de 120 à 300 m²/g, tout particulièrement de l'ordre de 140 à 250 m²/g.

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme ISO 5794/1 (annexe D).

Les microperles de silice de l'invention présentent la propriété de se désintégrer de manière adéquate au sein d'une composition dentifrice lors d'une opération de brossage, apportant ainsi un effet sensoriel en bouche.

Un mode d'évaluation de cet effet peut être la quantification de la cohésion des microperles de silice à l'aide d'un test spécifique de cohésion par agitation mécanique.

Ce test permet d'évaluer l'évolution du diamètre médian d_{50} d'une suspension de silice, par mesure granulométrique avant et après 10 minutes d'agitation mécanique (sans mise en oeuvre d'ultrasons).

- 5 Selon ce test, la mesure granulométrique (par diffraction laser sur un granulomètre LASER SYMPATEC HELOS), est effectuée sur une suspension de silice présentant une concentration optique de $20\% \pm 3\%$, agitée mécaniquement (sans mise en oeuvre d'ultrasons).

Après 30s de dispersion mécanique de la suspension dans la cuve du granulomètre, on mesure le diamètre médian initial d_{50i} .

- 10 Après 10 minutes d'agitation, le niveau de la cuve ayant été éventuellement réajusté pour conserver une concentration optique de $20\% \pm 3\%$ de la dispersion, on mesure le diamètre médian final d_{50f} .

Plus les diamètres après agitation mécanique demeurent proches des diamètres initiaux, plus les particules sont cohésives.

- 15 Les résultats seront d'autant plus comparatifs que les tailles des particules initiales seront proches. Pour cela on opérera si nécessaire un tamisage des particules.

Le facteur de cohésion FC, exprimé en %, basé sur les diamètres médians d_{50} initial (d_{50i}) et d_{50} final (d_{50f}) est calculé selon l'équation suivante :

$$FC = (d_{50f} / d_{50i}) \times 100$$

20

Selon ce test, décrit plus loin de manière plus détaillée, effectué sur un produit frais, les microperles de l'invention présentent, pour un diamètre médian initial de particule d_{50i} de l'ordre de $180\mu\text{m} \pm 10\mu\text{m}$, un facteur de cohésion de 50 à moins de 90%, plus généralement de 55 à 80%.

- 25 Ces microperles présentent en outre la propriété d'être compatibles avec les additifs fluorés (NaF, monofluorophosphates, fluorures d'amines, ...) généralement présents dans les pâtes dentifrices ; leur compatibilité est supérieure à 75%, de préférence supérieure à 85% avec NaF.

- 30 La compatibilité des microperles (dénommées "silice" dans les tests) avec le fluorure de sodium (NaF) peut être mesurée selon un test dont le principe consiste :

- à laisser en contact la silice à tester avec une solution aqueuse de fluorure de sodium et de phosphates de concentration connue, pendant 1 heure à 60°C .
- à mesurer par ionométrie la concentration en ion fluorure $[\text{F}^- \text{ non réagi}]$ présent dans le milieu liquide obtenu par centrifugation
- 35 - et à comparer cette concentration à la concentration en ion fluorure $[\text{F}^- \text{ de départ}]$ de la solution initiale n'ayant eu aucun contact avec la silice.

La compatibilité avec NaF, exprimée en %, est obtenue par le calcul suivant :

$$([\text{F}^- \text{ non réagi}] / [\text{F}^- \text{ de départ}]) \times 100$$

Ce test est décrit plus loin d manière plus détaillée.

- D'une manière préférentielle, lesdites microperles de silice renferment en outre au moins un pigment minéral, blanc notamment, comme le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc... en quantité de l'ordre de 0,2 à 5 parties en poids, de préférence de 0,5 à 4 parties en poids (exprimées en poids de pigment, oxyde métallique en particulier) pour 100 parties en poids de silice (SiO_2).

- Lesdites microperles sont susceptibles d'être obtenues selon un procédé par précipitation, comportant les étapes de formation de bouillie aqueuse de silice par réaction d'un silicate de métal alcalin M, de rapport $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ de l'ordre de 2 à 4, avec un agent acidifiant, de séparation de la bouillie de silice formée, de lavage, d fluidification (délitage) du gâteau de silice récupéré et de séchage, ledit procédé étant caractérisé en ce que :

- l'opération de délitage est réalisée sur un gâteau de silice présentant un extrait sec d'au moins environ 15% en poids, ledit gâteau résultant de la séparation d'une bouillie de silice traitée à l'aide de 0,5 à 2 parties en poids, de préférence de 0,5 à moins de 2 parties en poids, tout particulièrement de 0,6 à 1 partie en poids (exprimée en zinc métal) d'au moins un composé soluble acide ou basique du zinc à un degré d'oxydation 2 pour 100 parties en poids de silice (SiO_2), et amenée à l'aide d'un agent respectivement basique (dans le cas d'un traitement à l'aide d'au moins un composé acide du zinc) ou acide (dans le cas d'un traitement à l'aide d'au moins un composé basique du zinc), à une valeur pH de l'ordre de 7,5 à 9,5, de préférence de l'ordre de 7,5 à 9
- et l'opération de séchage est réalisée par atomisation.

Le choix du silicate et de l'agent acidifiant pour réaliser l'étape de formation de bouillie de silice selon le procédé de l'invention, se fait d'une manière bien connue en soi.

- Le silicate de métal alcalin est avantageusement un silicate de sodium ou de potassium. On peut citer tout particulièrement les silicates de sodium.

Ledit silicate est mis en oeuvre sous forme d'une solution aqueuse présentant une concentration exprimée en SiO_2 , de l'ordre de 20 à 350 g/l, de préférence de l'ordre de 100 à 260 g/l.

- On utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou un acide organique comme l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique. D'une manière préférentielle, il s'agit de l'acide sulfurique. Ce dernier peut être mis en oeuvre sous forme dilué ou concentré, de préférence sous forme d'une solution aqueuse présentant une concentration de l'ordre de 60 à 400 g/l.

L'étape de formation de bouillie de silice peut être réalisée selon diverses méthodes connues à une température d'au moins 60°C, de préférence de l'ordre de 70 à 98°C, tout particulièrement de 80 à 98°C.

Ainsi, cette étape peut être effectuée par neutralisation progressive d'un pied de cuve constitué d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin contenant éventuellement un électrolyte, par addition continue ou discontinue d'un acide. Un tel mode opératoire est décrit notamment aux exemples 1 des documents FR-A-1 054 175 et
5 US-A-2 940 830.

Une autre méthode peut consister à introduire simultanément une solution de silicate de métal alcalin et d'acide sur un pied de cuve constitué par :

- de l'eau éventuellement additionnée d'un acide ou d'une base, de pH de l'ordre de 4 à 11
 - 10 - ou une solution aqueuse de silicate de métal alcalin contenant éventuellement un électrolyte, éventuellement partiellement neutralisée par un acide, ou une suspension (bouillie) de silice, de pH de l'ordre de 6 à 9
- en maintenant pendant l'introduction simultanée des réactifs un pH du milieu sensiblement constant de l'ordre de 7 à 9 puis à introduire, si désiré, un acide jusqu'à
15 obtention d'un pH de l'ordre de 3 à 6. Cette dernière opération d'introduction d'acide a pour but de faciliter les opérations suivantes de filtration et de lavage ; celle-ci peut être supprimée en tout ou partie lorsque le traitement par le composé soluble du zinc est réalisée à l'aide d'un sel acide de zinc.

Parmi les électrolytes pouvant être présent dans le pied de cuve, on peut citer
20 notamment les sels solubles des métaux alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel du métal du silicate de départ et de l'agent acidifiant, à savoir de préférence le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique. La quantité d'électrolyte présente peut être de l'ordre de 0,1 à 1 mole de sel électrolyte de métal alcalin ou de l'ordre de 10 à 100 mmoles de sel électrolyte de métal alcalino-terreux
25 par litre de pied de cuve. Dans le cas du sulfate de sodium, celle-ci peut aller jusqu'à 17g/l, de préférence jusqu'à 14g/l de pied de cuve.

Des modes opératoires de neutralisation par introduction simultanée de silicate et d'acide dans un pied de cuve sont notamment décrits dans EP-A-18 866 ; EP-A-396 450 ; EP-A520 862 ; FR-A-2 710 629 et EP-A-670 813.

30 Parmi les composés solubles du zinc de degré d'oxydation "2" mis en oeuvre pour réaliser l'opération de traitement, on peut citer :

- les composés acides comme les sels inorganiques ou organiques tels que les halogénures (chlorure), oxyhalogénures (oxychlorure), nitrate, sulfate, carboxylates (acétate)
- 35 - les composés basiques comme les zincates contenant les anions ZnO_2^{2-} , HZnO_2^- , $\text{Zn}_2\text{O}_4^{4-}$, ZnO_4^{6-} , plus particulièrement les zincates alcalins, notamment le zincate de sodium ; (le mode de préparation des zincates alcalins par réaction de solutions alcalines avec un oxyde de zinc est décrit dans FR-A-2 632 185).

Dans la pratique le composé acide ou basique du zinc peut être utilisé sous la forme d'une solution, en général aqueuse.

Le traitement à l'aide d'un composé acide du zinc de degré d'oxydation "2" est suivi ou accompagné de l'addition d'un agent basique comme l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium, les silicates alcalins..., de préférence en solution aqueuse.

Le traitement à l'aide d'un composé basique du zinc de degré d'oxydation "2" est suivi de l'addition d'un agent acide comme les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique, carbonique..., de préférence en solution aqueuse.

Ledit traitement à l'aide d'au moins un composé soluble du zinc et de l'agent basique ou acide de précipitation du dérivé du zinc, peut être réalisé soit sur la bouillie en cours de précipitation, soit en fin de précipitation et/ou après précipitation, et ce avant l'étape de filtration/lavage.

Un premier mode de réalisation de l'opération de traitement par le composé soluble du zinc, consiste à ajouter à une bouillie de silice de pH de l'ordre de 7 à 9, de préférence de l'ordre de 7,5 à 8,5, en fin et/ou après précipitation à une température de l'ordre de 15 à 95°C, une solution aqueuse de sel acide soluble de zinc de degré d'oxydation "2" (sulfate de zinc par exemple), puis un agent basique (soude par exemple), jusqu'à obtenir un pH de l'ordre de 7,5 à 9,5, de préférence de l'ordre de 7,5 à 9. Après mûrissement éventuel (par exemple de 5 minutes à 2 heures), la bouillie de silice traitée est ensuite filtrée, lavée jusqu'à obtenir un gâteau de silice présentant un extrait sec généralement d'au moins 15% en poids. Des microperles de silice sont ensuite obtenues par délitage mécanique et séchage par atomisation.

Un deuxième mode de réalisation de l'opération de traitement par le composé soluble du zinc, consiste à ajouter à une bouillie de silice en cours de précipitation, de pH de l'ordre de 7 à 9, de préférence de l'ordre de 7,5 à 8,5, simultanément une solution de silicate et une solution de sel acide de zinc (sulfate par exemple). Après mûrissement éventuel (par exemple de 10 minutes à 1 heure), la bouillie de silice traitée est ensuite filtrée, lavée jusqu'à obtenir un gâteau de silice présentant un extrait sec généralement d'au moins 15% en poids. Des microperles de silice sont ensuite obtenues par délitage mécanique et séchage par atomisation.

D'une manière préférentielle, ledit traitement est réalisé sur une bouillie de silice selon le premier mode ci-dessus décrit, à l'aide d'un composé soluble acide du zinc, notamment à l'aide de sulfate de zinc en solution aqueuse.

L'étape de séparation de la bouillie traitée est réalisée par filtration ou par tout autre moyen ; cette opération est de préférence couplée avec une opération de lavage.

Les étapes de filtration /lavage de la bouillie traitée sont de préférence réalisées à l'aide d'un filtre presse et d'eau comme agent de lavage, ce afin d'obtenir un gâteau de

silice d'extrait sec désiré, d'au moins 15% en poids, de préférence d'au moins 16% en poids.

5 L'étape de délitage (c'est-à-dire de fluidification) du gâteau peut être réalisée par simple action d'agitation mécanique à l'aide d'un mobile cisailant, éventuellement avec ajout d'eau.

La Demanderesse a constaté, et cela constitue un des avantages de l'invention, que la présence de zinc à la surface de la silice permet une opération de délitage particulièrement aisée du gâteau de silice, et ce sans nécessiter la mise en oeuvre de moyens chimiques (addition de sel d'aluminium par exemple) incompatibles avec des applications en dentifrices.

10 L'étape d'atomisation est de préférence réalisée à l'aide d'un atomiseur à buse.

Les microperles ainsi obtenues présentent un aspect sphérique, et présentent un diamètre médian de l'ordre de 50 à 600µm, généralement de l'ordre de 100 à 400µm.

Un mode de préparation tout particulièrement performant des microperles faisant l'objet de l'invention, consiste à effectuer dans les conditions ci-dessus mentionnées,

* une opération de formation de bouillie de silice par réaction d'un silicate de métal alcalin et d'un agent acidifiant, selon les étapes suivantes :

- une première étape consistant à mettre en oeuvre un pied de cuve initial constitué d'eau, de silicate de métal alcalin et d'un sel électrolyte, la concentration en silicate d

20 métal alcalin (exprimé en SiO_2) dans ledit pied de cuve pouvant aller jusqu'à 100 g/l.

- une deuxième étape consistant à neutraliser ledit pied de cuve par l'agent acidifiant jusqu'à obtention d'un pH du milieu réactionnel supérieur ou égal à environ 7, de préférence de l'ordre de 7 à 9,5, tout particulièrement de l'ordre de 7 à 8,5 ;

- une troisième étape consistant à introduire dans ledit pied de cuve neutralisé le silicate de métal alcalin en solution aqueuse et l'agent acidifiant, dans des conditions telles que le pH du milieu réactionnel reste sensiblement constant et supérieur ou égal à environ 7, de préférence de l'ordre de 7 à 9,5, tout particulièrement de l'ordre de 7 à 8,5 ;

25 * une opération de traitement de la bouillie obtenue, après mûrissement éventuel, par addition de 0,5 à 2 parties, de préférence de 0,5 à moins de 2 parties, tout particulièrement de 0,6 à 1,5 partie (exprimée en zinc métal) d'au moins un composé soluble acide du zinc de degré d'oxydation "2" pour 100 parties de silice, puis, après mûrissement éventuel, addition d'un agent basique, ce jusqu'à obtenir un pH du milieu réactionnel de l'ordre de 7,5 à 9,5, de préférence de l'ordre de 7,5 à 9 et mûrissement éventuel ;

35 * éventuellement une opération d'ajustement de pH à une valeur de l'ordre de 7 à 8,5 par addition d'un agent acide et mûrissement éventuel ;

* une opération de séparation et de lavage de manière à obtenir un gât au de silice présentant un extrait sec d'au moins 15% en poids, de préférence d'au moins 16% en poids, notamment à l'aide d'un filtre presse ;

* une opération de délitage par des moyens d'agitation mécaniques ;

5 * et une opération de séchage par atomisation.

Une variante du procédé de préparation permettant de préparer les microperles de silice de l'invention, consiste à introduire à un moment quelconque de la synthèse de la bouillie de silice (soit dans le pied de cuve, soit en cours ou après précipitation de la silice) ou de préférence lors de l'étape de délitage du gâteau de silice contenant du zinc,
10 de l'ordre de 0,2 à 5 parties en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 4 parties en poids pour 100 parties en poids de silice exprimées en SiO_2 , d'au moins un pigment minéral, blanc notamment tel que le dioxyde titane ou l'oxyde de zinc.

La présente invention a également pour objet l'utilisation des microperles de silice faisant l'objet de l'invention ou obtenue selon le procédé de l'invention comme agent
15 sensoriel en bouche, dans les compositions dentifrices, ainsi que les compositions dentifrices comprenant ladite silice.

Ladite silice peut être présente dans lesdites compositions dentifrices à raison de l'ordre de 0,5 à 20%, de préférence de l'ordre de 1 à 15% du poids desdites compositions.

Ces compositions peuvent en outre renfermer d'autres ingrédients habituels, en
20 particulier des agents abrasifs minéraux, insolubles dans l'eau, des agents épaississants, des humectants...

Comme agents abrasifs, on peut mentionner en particulier les silices abrasives, le carbonate de calcium, l'alumine hydratée, la bentonite, le silicate d'aluminium, le silicate de zirconium, les métaphosphates et phosphates de sodium, de potassium, de calcium et
25 de magnésium. La quantité totale de poudre(s) abrasive(s) peut constituer de l'ordre de 5 à 50% du poids de la composition dentaire.

Parmi les agents épaississants on peut mentionner tout particulièrement les silices épaississantes en quantité de l'ordre de 1 à 15% du poids, la gomme xanthane, la gomme guar, les carraghénanes, les dérivés de la cellulose, les alginates, en quantité
30 pouvant aller jusqu'à 5% du poids de ladite composition....

Parmi les agents humectants on peut citer par exemple le glycérol, le sorbitol, les polyéthylène glycols, les polypropylène glycols, le xylitol, en quantité de l'ordre de 2 à 85%, de préférence de l'ordre de 3 à 55% du poids de composition dentifrice exprimé en sec.

35 Ces compositions dentifrices peuvent en outre comporter des agents tensio-actifs, des agents détergents, des colorants, des antibactériens, des dérivés fluorés, des opacifiants, des arômes, des édulcorants, des agents antitartre, antiplaque, des agents

de blanchiment, du bicarbonate de sodium, des antiseptiques, des enzymes, des extraits naturels (camomille, thym...)...

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

5

Mesure de la taille moyenne et de la cohésion des microperles

L'appareil utilisé est un granulomètre par diffraction laser SYMPATEC, muni d'un logiciel Helos, d'un système de dispersion liquide Sucell cl 245 et d'une focale d'analyse 500 mm. Pour toute mesure, la concentration optique de la suspension de silice dans la cuve du granulomètre est ajustée à $20 \pm 3\%$.

10

La granulométrie initiale des microperles, exprimée en diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} , est mesurée après 30 secondes sous agitation mécanique à une vitesse correspondant à la position 8 de l'appareil.

15

La mesure de la cohésion des microsphères est réalisée avec le même appareillage, dans les mêmes conditions, après 5 minutes, 10 minutes, 15 minutes et 20 minutes d'agitation (la concentration optique de la suspension de silice dans la cuve du granulomètre étant, si nécessaire, ajustée à $20 \pm 3\%$ par dilution). Les résultats sont également exprimés en diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} .

20

Plus les diamètres après agitation mécaniques demeurent proches des diamètres initiaux, plus les particules sont cohésives.

Les résultats étant d'autant plus comparatifs que les tailles des particules initiales sont proches, un tamisage des particules est effectué si nécessaire dans ce but.

Le facteur de cohésion FC, exprimé en %, est basé sur les diamètres médians d_{50} initial (d_{50i}) et d_{50} après 10 minutes (d_{50f}) et calculé selon l'équation suivante :

25

$$FC = (d_{50f} / d_{50i}) \times 100$$

Mesure de la compatibilité avec NaF :

- Préparation de la "solution de mesure" -

Une solution mère contenant 11,2 g de NaF, 86 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 333,6 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 2690 g d'eau permutée est d'abord préparée.

30

7g de silice et 30g de la solution mère préparée sont ensuite mis sous agitation à 60°C pendant 1 heure dans un flacon fermé hermétiquement.

Après refroidissement à température ambiante, le surnageant est récupéré après centrifugation.

35

La "solution de mesure" comprend enfin 10 ml de ce surnageant et 25 ml de tampon TAFIC de Radiometer Analytical S.A. (de pH = 5,3, constituée de NaCl 1M, CH_3COOH 0.25M, CH_3COONa 0.75M et acide cyclohexane diamine tétracétique 0.01M).

- Préparation de la "solution témoin" -

La "solution témoin" comprend 10 ml de la solution mère précédemment préparée et 25 ml de tampon TAFIC.

- Dosage -

Le dosage est effectué à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluor (Tacussel type PF4L1), d'une électrode de référence au Calomel (TR100) et d'un ionomètre (Tacussel type PHM 95).

La compatibilité avec NaF, exprimée en %, est obtenue par le calcul suivant :

$$([F^- \text{ non réagi}] / [F^- \text{ de départ}]) \times 100$$

[F⁻ non réagi] représentant la concentration en ion fluorure non réagi de la "solution de mesure"

[F⁻ de départ] représentant la concentration en ion fluorure de la "solution témoin".

Exemple 1

Dans un réacteur en acier inoxydable, muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage à double enveloppe, on introduit :

- 660 litres d'eau

- 11,8 Kg de Na₂SO₄ (électrolyte)

- 323 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO₂ / Na₂O égal à 3,45 et une densité à 20°C égale à 1,230 .

La concentration en SiO₂ dans le pied de cuve est de 77g/l . Le mélange est porté à une température de 82°C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit 395 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesuré à sa température) égale à 7,5 . La température de réaction est de 82°C pendant les 15 premières minutes de la réaction ; elle est ensuite portée de 82°C à 95°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 95°C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu de réaction 77 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 106 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à 7,5 ± 0,1 .

On introduit ensuite une solution aqueuse, contenant 85g/l de ZnSO₄.7H₂O, à un débit de 140 l/h pendant 12 minutes. On procède ensuite à l'introduction d'une solution aqueuse contenant 180 g/l de NaOH de façon à amener la valeur du pH à 8. Quand cette valeur est atteinte on arrête l'introduction de la solution de NaOH et on laisse la bouillie réactionnelle 10 mn sous agitation. On introduit ensuite de l'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1050 kg/m³, de façon à amener la valeur du pH à 7. On maintient alors la bouillie réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes. La durée totale de la réaction est de 126 minutes.

On obtient ainsi une suspension réactionnelle qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse de telle sorte que l'on récupère un gâteau de silice présentant un extrait sec de 19,4%.

- 5 Ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique dans un déliteur équipé d'une agitation centrale à quatre bipâles et d'une agitation périphérique de type raclant. Lors de cette opération de fluidification on introduit dans le déliteur 1,7 kg d'oxyde de titane en poudre. Après cette opération de délitage on obtient un gâteau pompable de pH égal à 8,1 et de perte au feu égale à 80%; ce gâteau est séché au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques des microperles de silice obtenues sont les suivantes :

- | | | |
|----|-----------------------------------|-----------------------|
| 10 | - teneur en Zn métal | 0,5% |
| | - surface spécifique B.E.T. | 180 m ² /g |
| | - surface spécifique C.T.A.B. | 164 m ² /g |
| | - prise d'huile D.O.P. | 260 ml/100g |
| | - pH | 8,2 |
| 15 | - Na ₂ SO ₄ | 0,7% |
| | - teneur en TiO ₂ | 1,7% |

Les caractéristiques granulométriques obtenues par tamisage à sec sont les suivantes:

Ouverture des tamis en μm	250	210	180	150	125
Refus cumulés en %poids/poids	3	15	35	56	76

- 20 Les caractéristiques granulométriques (détermination Laser) des particules obtenues sont les suivantes :

$d_{10} = 72\mu\text{m}$
 $d_{50} = 158\mu\text{m}$
 $d_{90} = 256\mu\text{m}$.

- 25 Après tamisage à sec, les résultats du test de cohésion sont les suivants :

Agitation mécanique durée	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
30 secondes	85	178	277
5 minutes	16	119	224
10 minutes	13	100	203
15 minutes	11	83	176
20 minutes	10	77	168

- FC = 56,2%
- compatibilité avec NaF : 96%

Exemple 2

5 Dans un réacteur en acier inoxydable, muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage à double enveloppe, on introduit :

- 660 litres d'eau

- 11,8 Kg de Na_2SO_4 (électrolyte)

10 - 323 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45 et une densité à 20°C égale à 1,230 .

La concentration en SiO_2 dans le pied de cuve est de 77g/l . Le mélange est porté à une température de 82°C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit 395 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesuré à sa température) égale à 7,5 . La température de réaction est

15 de 82°C pendant les 15 premières minutes de la réaction ; elle est ensuite portée de 82°C à 95°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 95°C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu de réaction 77 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 106 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de
20 manière telle que le pH du milieu de réaction, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $7,5 \pm 0,1$.

On introduit ensuite une solution aqueuse, contenant 170 g/l de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, à un débit de 140l/h pendant 12 minutes. On procède ensuite à l'introduction d'une solution aqueuse contenant 180 g/l de NaOH de façon à amener la valeur du pH à 8. Quand cette valeur est
25 atteinte on arrête l'introduction de la solution de NaOH et on laisse la bouillie réactionnelle 10 mn sous agitation. On introduit ensuite de l'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1050 kg/m³, de façon à amener la valeur du pH à 7. On maintient alors la bouillie réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes. La durée totale de la réaction est de 128 minutes.

30 On obtient ainsi une suspension réactionnelle qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse de telle sorte que l'on récupère un gâteau de silice présentant un extrait sec de 20,1%.

Ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique dans un déliteur équipé d'une agitation centrale à quatre bipâles et d'une agitation périphérique de type raclant. Lors de
35 cette opération de fluidification on introduit dans le déliteur 1,7 kg d'oxyde de titane en poudre. Après cette opération de délitage on obtient un gâteau pompable de pH égal à 8,4 et de perte au feu égale à 79,5% ; ce gâteau est séché au moyen d'un atomiseur à buses. Les caractéristiques des microperles de silice obtenues sont les suivantes :

- teneur en Zn métal 1%
- surface spécifique B.E.T. 174 m²/g
- surface spécifique C.T.A.B. 164 m²/g
- prise d'huile D.O.P. 260 ml/100g
- 5 - pH 8,7
- Na₂SO₄ 0.7%
- teneur en TiO₂ 1,7%

Les caractéristiques granulométriques obtenues par tamisage à sec sont les suivantes:

Ouverture des tamis en μm	250	210	180	150	125
Refus cumulés en %poids/poids	7	21	43	65	81

10

Les caractéristiques granulométriques (détermination Laser) des particules obtenues sont les suivantes :

$d_{10} = 96 \mu\text{m}$

$d_{50} = 174 \mu\text{m}$

15 $d_{90} = 279 \mu\text{m}.$

Les résultats du test de cohésion sont les suivants :

Agitation mécanique durée	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
30 secondes	96	174	279
5 minutes	61	147	244
10 minutes	49	135	228
15 minutes	42	125	213
20 minutes	35	118	205

- FC = 77,6%

- compatibilité avec NaF : 90%

20

Exemple 3

Dans un réacteur en acier inoxydable, muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage à double enveloppe, on introduit :

- 660 litres d'eau

25 - 11,8 Kg de Na₂SO₄ (électrolyte)

- 323 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO₂ / Na₂O égal à 3,45 et une densité à 20°C égale à 1,230 .

La concentration en SiO₂ dans le pied de cuve est de 77g/l . Le mélange est porté à une température de 82°C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit 395 litres d'acide

sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesuré à sa température) égale à 7,5. La température de réaction est de 82°C pendant les 15 premières minutes de la réaction ; elle est ensuite portée de 82°C à 95°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 95°C jusqu'à la fin de la réaction.

- 5 On introduit ensuite conjointement dans le milieu de réaction 77 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 106 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $7,5 \pm 0,1$.
- 10 On introduit ensuite une solution aqueuse, contenant 136 g/l de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, à un débit de 140 l/h pendant 12 minutes. On procède ensuite à l'introduction d'une solution aqueuse contenant 180 g/l de NaOH de façon à amener la valeur du pH à 8. Quand cette valeur est atteinte on arrête l'introduction de la solution de NaOH et on laisse la bouillie réactionnelle 10 mn sous agitation. On introduit ensuite de l'acide sulfurique dilué de densité à 20°C
- 15 égale à 1050 kg/m³, de façon à amener la valeur du pH à 7. On maintient alors la bouillie réactionnelle à ce pH pendant 5 minutes. La durée totale de la réaction est de 128 minutes.

On obtient ainsi une suspension réactionnelle qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse de telle sorte que l'on récupère un gâteau de silice présentant un extrait sec de

- 20 21,7%
- Ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique dans un déliteur équipé d'une agitation centrale à quatre bipâles et d'une agitation périphérique de type raclant. Lors de cette opération de fluidification on introduit dans le déliteur 1,7 kg d'oxyde de titane en poudre.

- 25 Après cette opération de délitage on obtient un gâteau pompable de pH égal à 8,2 et de perte au feu égale à 78,8%.

Ce gâteau est divisé en 2 parties.

La première partie est séchée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques des microperles de silice obtenues sont les suivantes :

- | | | |
|----|-----------------------------------|-----------------------|
| 30 | - teneur en Zn métal | 0.8% |
| | - surface spécifique B.E.T. | 170 m ² /g |
| | - surface spécifique C.T.A.B. | 170 m ² /g |
| | - prise d'huile D.O.P. | 262 ml/100g |
| | - pH | 8.4 |
| 35 | - Na ₂ SO ₄ | 0.7% |
| | - teneur en TiO ₂ | 1,7% |

Les caractéristiques granulométriques obtenues par tamisage à sec sont les suivantes:

Ouverture des tamis en μm	250	210	180	150	125
Refus cumulés en %poids/poids	4	19	43	57	79

Les caractéristiques granulométriques (détermination Laser) des particules obtenues sont les suivantes :

- 5 $d_{10} = 106\mu\text{m}$
 $d_{50} = 180\mu\text{m}$
 $d_{90} = 273\mu\text{m}$.

Les résultats du test de cohésion sont les suivants :

Agitation mécanique durée	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
30 secondes	106	180	273
5 minutes	45	141	236
10 minutes	27	116	208
15 minutes	20	101	189
20 minutes	17	93	176

- FC = 64,4%
 10 - compatibilité avec NaF : 95%

Exemple 4

- La deuxième partie du gâteau préparé à l'exemple 3 est amenée à une perte au feu de 81,1% par ajout d'eau et maintenue sous agitation pendant 5 heures avant d'être séchée au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques des micropertes de silice obtenues sont les suivantes :

- teneur en Zn métal 0,8%
 - surface spécifique B.E.T. 171 m^2/g
 - surface spécifique C.T.A.B. 170 m^2/g
 20 - prise d'huile D.O.P. 266 $\text{ml}/100\text{g}$
 - pH 8,5
 - Na_2SO_4 0,7%
 - teneur en TiO_2 1,7%

- 25 Les caractéristiques granulométriques obtenues par tamisage à sec sont les suivantes:

Ouverture des tamis en μm	250	210	180	150	125
Refus cumulés en %poids/poids	2	9	29	54	74

Les caractéristiques granulométriques (détermination Laser) des particules obtenues sont les suivantes :

$$d_{10} = 81 \mu\text{m}$$

$$d_{50} = 157 \mu\text{m}$$

$$5 \quad d_{90} = 248 \mu\text{m}.$$

Après tamisage à sec, les résultats du test de cohésion sont les suivants :

Agitation mécanique durée	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)
30 secondes	95	174	269
5 minutes	37	128	224
10 minutes	24	108	202
15 minutes	18	94	179
20 minutes	16	87	171

- FC = 62,1%

- compatibilité avec NaF : 95%

10

Exemple 5

On répète l'opération décrite à l'exemple 3, en réalisant l'étape de traitement à l'aide d'une solution aqueuse contenant 85 g/l de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, à un débit de 560 l/h pendant 12 minutes, au lieu de 136 g/l de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, à un débit de 140 l/h pendant 12 minutes.

15 Les caractéristiques des microperles de silice obtenues sont les suivantes :

- teneur en Zn métal 2%
- surface spécifique B.E.T. 170 m²/g
- surface spécifique C.T.A.B. 150 m²/g
- prise d'huile D.O.P. 258 ml/100g
- 20 - pH 8,6
- Na_2SO_4 0,8%

Les caractéristiques granulométriques obtenues par tamisage à sec sont les suivantes:

Ouverture des tamis en μm	250	210	180	150	125
Refus cumulés en %poids/poids	3	19	40	61	79

25 Les caractéristiques granulométriques (détermination Laser) des particules obtenues sont les suivantes :

$$d_{10} = 85 \mu\text{m}$$

$$d_{50} = 173 \mu\text{m}$$

$$d_{90} = 275 \mu\text{m}.$$

Les résultats du test de cohésion sont les suivants :

Agitation mécanique durée	d ₁₀ (μ m)	d ₅₀ (10 μ m)	d ₉₀ (μ m)
30 secondes	85	173	275
5 minutes	77	164	259
10 minutes	70	158	250
15 minutes	64	153	245
20 minutes	61	150	243

- FC = 91,3%

- compatibilité avec NaF : 98%

5

Exemple 6 comparatif

Dans un réacteur en acier inoxydable, muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage à double enveloppe, on introduit :

- 660 litres d'eau

10 - 11,8 Kg de Na₂SO₄ (électrolyte)

- 323 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO₂ / Na₂O égal à 3,45 et une densité à 20°C égale à 1,230 .

La concentration en SiO₂ dans le pied de cuve est de 77g/l . Le mélange est porté à une température de 82°C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit 395 litres d'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1,050 jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesuré à sa température) égale à 7,5 . La température de réaction est de 82°C pendant les 15 premières minutes de la réaction ; elle est ensuite portée de 82°C à 95°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 95°C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu de réaction 77 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 106 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à 7,5 \pm 0,1 .

Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire de l'acide dilué à un débit de 310 l/h , et ce pendant 5 minutes;

Cette introduction complémentaire d'acide amène alors le pH du milieu à une valeur égale à 5,0 .

La durée totale de la réaction est fixée à 85 minutes.

On obtient ainsi une bouillie de silice précipitée, qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse, de telle sorte que l'on récupère finalement un gâteau de silice de perte au feu de 79% (soit un taux de matière sèche de 21% en poids).

30

Ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout d'aluminate de sodium). Après cette opération de délitage, on obtient un gâteau pompable, de pH égal à 6,3, qui est alors atomisé au moyen d'un atomiseur à buses.

Les caractéristiques de la silice obtenue sont les suivantes :

- 5. - surface spécifique B.E.T. 170 m²/g
- surface spécifique C.T.A.B. 160 m²/g
- prise d'huile D.O.P. 300 ml/100g
- pH 6.7
- Na₂SO₄ 1,2%

- 10 Les caractéristiques granulométriques obtenues par tamisage à sec sont les suivantes:

Ouverture des tamis en μm	250	210	180	150	125
Refus cumulés en %poids/poids	15	37	59	77	89

Les caractéristiques granulométriques (détermination Laser) des particules obtenues sont les suivantes :

- 15 $d_{10} = 63 \mu\text{m}$
 $d_{50} = 174 \mu\text{m}$
 $d_{90} = 285 \mu\text{m}$.

- compatibilité avec NaF : 39%

REVENDICATIONS

- 1) Microperles de silice de précipitation, à propriété sensorielle en bouche, caractérisées en ce qu'elles présentent :
- * une surface spécifique CTAB d'au moins 100 m²/g, de préférence de l'ordre de 120 à 250 m²/g, tout particulièrement de l'ordre de 140 à 200 m²/g.
 - * une prise d'huile DOP d'au moins 200 ml/g, de préférence de l'ordre de 200 à 350 ml/g
 - * un diamètre médian de particule de 50 à 600µm, généralement de l'ordre de 100 à 400 µm
 - * en surface de 0,5 à 2 parties en poids, de préférence de 0,5 à moins de 2 parties en poids, tout particulièrement de 0,6 à 1,5 partie en poids (exprimée en zinc métal) d'un dérivé du zinc à un degré d'oxydation "2" pour 100 parties en poids de silice (SiO₂).
 - * un pH de l'ordre de 7 à 9, de préférence de l'ordre de 7,5 à 8,7.
- 2) Microperles de silice selon la revendication 1), caractérisées en ce qu'elles présentent une surface spécifique BET d'au moins 100 m²/g, de préférence de l'ordre de 120 à 300 m²/g, tout particulièrement de l'ordre de 140 à 250 m²/g.
- 3) Microperles de silice selon la revendication 1) ou 2), caractérisées en ce qu'elles sont compatibles avec les composés fluorés, leur compatibilité étant supérieure à 75%, de préférence supérieure à 85% avec NaF.
- 4) Microperles de silice selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisées en ce qu'elles renferment au moins un pigment minéral, blanc notamment, en quantité de l'ordre de 0,2 à 5 parties en poids, de préférence de 0,5 à 4 parties en poids (exprimées en poids de pigment) pour 100 parties en poids de silice (SiO₂).
- 5) Procédé de préparation de microperles de silice de précipitation, à propriété sensorielle en bouche, comportant les étapes de formation de bouillie aqueuse de silice par réaction d'un silicate de métal alcalin M, de rapport SiO₂ / M₂O de l'ordre de 2 à 4, avec un agent acidifiant, de séparation de la bouillie de silice formée, de lavage, de fluidification (délitage) du gâteau de silice récupéré et de séchage, ledit procédé étant caractérisé en ce que :
- l'opération de délitage est réalisée sur un gâteau de silice présentant un extrait sec d'au moins environ 15% en poids, ledit gâteau résultant de la séparation d'une bouillie de silice traitée à l'aide de 0,5 à 2 parties en poids, de préférence de 0,5 à moins de 2 parties en poids, tout particulièrement de 0,6 à 1 partie en poids (exprimée en zinc métal) d'au

moins un composé soluble acide ou basique du zinc à un degré d'oxydation 2 pour 100 parties en poids de silice (SiO_2), et amenée à l'aide d'un agent respectivement basique (dans le cas d'un traitement à l'aide d'au moins un composé acide du zinc) ou acide (dans le cas d'un traitement à l'aide d'au moins un composé basique du zinc), à une valeur pH

5 de l'ordre de 7,5 à 9,5, de préférence de l'ordre de 7,5 à 9

- et l'opération de séchage est réalisée par atomisation.

6) Procédé selon la revendication 5), caractérisé en ce que l'étape de formation de bouillie de silice est réalisée à une température d'au moins 60°C, de préférence de l'ordre

10 de 70 à 98°C, tout particulièrement de 80 à 98°C.

7) Procédé selon la revendication 5) ou 6), caractérisé en ce que l'étape de formation de bouillie est effectuée par neutralisation progressive d'un pied de cuve constitué d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin contenant éventuellement un

15 électrolyte, par addition continue ou discontinue d'un acide.

8) Procédé selon la revendication 5) ou 6), caractérisé en ce que l'étape de formation de bouillie est effectuée en introduisant simultanément une solution de silicate de métal alcalin et un acide sur un pied de cuve constitué par :

20 - de l'eau éventuellement additionnée d'un acide ou d'une base, de pH de l'ordre de 4 à 11

- ou une solution aqueuse de silicate de métal alcalin contenant éventuellement un électrolyte, éventuellement partiellement neutralisée par un acide, ou une suspension (bouillie) de silice, de pH de l'ordre de 6 à 9,

25 en maintenant pendant l'introduction simultanée des réactifs un pH du milieu sensiblement constant de l'ordre de 7 à 9,

puis en introduisant, éventuellement, un acide jusqu'à obtention d'un pH de l'ordre de 3 à 6.

30 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 8), caractérisé en ce que l'opération de traitement de la bouillie de silice est réalisée à l'aide d'un composé acide du zinc choisi parmi les sels inorganiques ou organiques solubles du zinc de degré d'oxydation "2".

35 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 9), caractérisé en ce que l'opération de traitement de la bouillie de silice réalisée à l'aide d'un composé acide du zinc, est suivie ou accompagnée de l'addition d'un agent basique choisi parmi l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium, les silicates alcalins.

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 8), caractérisé en ce que l'opération de traitement de la bouillie de silice est réalisée à l'aide d'un composé basique du zinc choisi parmi les zincates contenant les anions ZnO_2^{2-} , HZnO_2^- , $\text{Zn}_2\text{O}_4^{4-}$, ZnO_4^{6-} .

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 8) ou 11), caractérisé en ce que l'opération de traitement de la bouillie de silice réalisée à l'aide d'un composé basique du zinc, est suivie de l'addition d'un agent acide choisi parmi les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique, carbonique.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 12), caractérisé en ce que l'opération de traitement à l'aide d'au moins un composé soluble du zinc et de l'agent basique ou acide de précipitation du dérivé du zinc, est réalisée soit sur la bouillie en cours de précipitation, soit en fin de précipitation et/ou après précipitation, et ce avant l'étape de filtration/lavage.

14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 10) ou 13), caractérisé en ce que l'opération de traitement par le composé soluble du zinc, est réalisée en ajoutant à une bouillie de silice de pH de l'ordre de 7 à 9, de préférence de l'ordre de 7,5 à 8,5, en fin et/ou après précipitation à une température de l'ordre de 15 à 95°C, une solution aqueuse de sel acide soluble de zinc de degré d'oxydation "2", puis un agent basique, jusqu'à obtenir un pH de l'ordre de 7,5 à 9,5, de préférence de l'ordre de 7,5 à 9.

15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 10) ou 13), caractérisé en ce que l'opération de traitement par le composé soluble du zinc, est réalisée en ajoutant à une bouillie de silice en cours de précipitation, de pH de l'ordre de 7 à 9, de préférence de l'ordre de 7,5 à 8,5, simultanément une solution de silicate et une solution de sel acide de zinc.

16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 15), caractérisé en ce que l'étape de séparation de la bouillie traitée est réalisée par filtration, et est de préférence couplée avec une opération de lavage.

17) Procédé selon la revendication 16), caractérisé en ce que les étapes de filtration /lavage de la bouillie traitée sont de préférence réalisées à l'aide d'un filtre presse

et d'eau comme agent de lavage, ce afin d'obtenir un gâteau de silice d' xtrait sec d' siré, d'au moins 15% en poids, de préférence d'au moins 16% en poids.

18) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 17), caractérisé en ce
5 que l'étape de délitage du gâteau est réalisée par simple action d'agitation mécanique à l'aide d'un mobile cisaillant, éventuellement avec ajout d'eau.

19) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 18), caractérisé en ce que l'étape d'atomisation est réalisée à l'aide d'un atomiseur à buse.

10

20) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5), 6), 8) à 10), 14), 16) à 19), caractérisé en ce qu'on réalise

* une opération de formation de bouillie de silice par réaction d'un silicate de métal alcalin et d'un agent acidifiant, selon les étapes suivantes :

15 - une première étape consistant à mettre en oeuvre un pied de cuve initial constitué d'eau, de silicate de métal alcalin et d'un sel électrolyte, la concentration en silicate de métal alcalin (exprimé en SiO_2) dans ledit pied de cuve pouvant aller jusqu'à 100 g/l.

- une deuxième étape consistant à neutraliser ledit pied de cuve par l'agent acidifiant jusqu'à obtention d'un pH du milieu réactionnel supérieur ou égal à environ 7, de
20 préférence de l'ordre de 7 à 9,5, tout particulièrement de l'ordre de 7 à 8,5 ;

- une troisième étape consistant à introduire dans ledit pied de cuve neutralisé le silicate de métal alcalin en solution aqueuse et l'agent acidifiant, dans des conditions telles que le pH du milieu réactionnel reste sensiblement constant et supérieur ou égal à environ 7, de
préférence de l'ordre de 7 à 9,5, tout particulièrement de l'ordre de 7 à 8,5 ;

25 * une opération de traitement de la bouillie obtenue, après mûrissement éventuel, par addition de 0,5 à 2 parties, de préférence de 0,5 à moins de 2 parties en poids, tout particulièrement de 0,6 à 1,5 partie (exprimée en zinc métal) d'au moins un composé soluble acide du zinc de degré d'oxydation "2" pour 100 parties de silice, puis, après mûrissement éventuel, addition d'un agent basique, ce jusqu'à obtenir un pH du
30 milieu réactionnel de l'ordre de 7,5 à 9,5 , de préférence de l'ordre de 7,5 à 9 et mûrissement éventuel ;

* éventuellement une opération d'ajustement de pH à une valeur de l'ordre de 7 à 8,5 par addition d'un agent acide et mûrissement éventuel ;

35 * une opération de séparation et de lavage de manière à obtenir un gâteau de silice présentant un extrait sec d'au moins 15% en poids, de préférence d'au moins 16% en poids, notamment à l'aide d'un filtre presse

* une opération de délitage par des moyens d'agitation mécaniques

* et une opération de séchage par atomisation.

21) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5) à 20), caractérisé en ce qu'on introduit à un moment quelconque de la synthèse de la bouillie de silice ou de préférence lors de l'étape de délitage du gâteau de silice contenant du zinc, de l'ordre de 0,2 à 5 parties en poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 4 parties en poids pour 100 parties en poids de silice exprimées en SiO_2 , d'au moins un pigment minéral, blanc notamment.

22) Utilisation des microperles de silice faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 4) ou susceptibles d'être obtenues selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 5) à 21), comme agent sensoriel en bouche, dans les compositions dentifrices.

23) Compositions dentifrices comprenant des microperles de silice faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 4) ou susceptibles d'être obtenues selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 5) à 21).

24) Utilisation selon la revendication 22) ou compositions dentifrices selon la revendication 23), caractérisée(s) en ce que la quantité de microperles de silice représente de l'ordre de 0,5 à 20%, de préférence de l'ordre de 1 à 15% desdites compositions.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B33/193

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 30302 A (RHONE POULENC CHIMIE ;BOMAL YVES (FR); CHEVALLIER YVONICK (FR); PR) 3 October 1996 cited in the application see claims 1,21	1,5
A	FR 2 632 185 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 December 1989 cited in the application see claims 1-18	1,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 1999

Date of mailing of the international search report

19/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 99/00110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9630302 A	03-10-1996	FR 2732330 A	04-10-1996
		AU 692700 B	11-06-1998
		AU 5337996 A	16-10-1996
		BR 9606289 A	23-09-1997
		CA 2191484 A	03-10-1996
		CN 1152294 A	18-06-1997
		EP 0767758 A	16-04-1997
		JP 10504011 T	14-04-1998
		PL 317423 A	14-04-1997
FR 2632185 A	08-12-1989	AT 95548 T	15-10-1993
		AU 621117 B	05-03-1992
		AU 3588389 A	07-12-1989
		CA 1337105 A	26-09-1995
		CN 1038405 A	03-01-1990
		CN 1080843 A	19-01-1994
		DE 68909682 D	11-11-1993
		DE 68909682 T	05-05-1994
		DK 265189 A	02-12-1989
		EP 0345116 A	06-12-1989
		ES 2059797 T	16-11-1994
		FI 892652 A,B,	02-12-1989
		IE 62810 B	08-03-1995
		JP 1940961 C	23-06-1995
		JP 2237910 A	20-09-1990
		JP 6065605 B	24-08-1994
		KR 9503418 B	12-04-1995
		MX 170473 B	23-08-1993
		NO 176231 B	21-11-1994
		PH 27099 A	26-02-1993
		PT 90710 A,B	29-12-1989
		US 5698327 A	16-12-1997
		US 5413844 A	09-05-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No

PCT/FR 99/00110

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C01B33/193

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 30302 A (RHONE POULENC CHIMIE ;BOMAL YVES (FR); CHEVALLIER YVONICK (FR); PR) 3 octobre 1996 cité dans la demande voir revendications 1,21	1,5
A	FR 2 632 185 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 décembre 1989 cité dans la demande voir revendications 1-18	1,5



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 mai 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/05/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clement, J-P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema Internationale No

PCT/FR 99/00110

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9630302 A	03-10-1996	FR 2732330 A	04-10-1996
		AU 692700 B	11-06-1998
		AU 5337996 A	16-10-1996
		BR 9606289 A	23-09-1997
		CA 2191484 A	03-10-1996
		CN 1152294 A	18-06-1997
		EP 0767758 A	16-04-1997
		JP 10504011 T	14-04-1998
		PL 317423 A	14-04-1997
FR 2632185 A	08-12-1989	AT 95548 T	15-10-1993
		AU 621117 B	05-03-1992
		AU 3588389 A	07-12-1989
		CA 1337105 A	26-09-1995
		CN 1038405 A	03-01-1990
		CN 1080843 A	19-01-1994
		DE 68909682 D	11-11-1993
		DE 68909682 T	05-05-1994
		DK 265189 A	02-12-1989
		EP 0345116 A	06-12-1989
		ES 2059797 T	16-11-1994
		FI 892652 A, B,	02-12-1989
		IE 62810 B	08-03-1995
		JP 1940961 C	23-06-1995
		JP 2237910 A	20-09-1990
		JP 6065605 B	24-08-1994
		KR 9503418 B	12-04-1995
		MX 170473 B	23-08-1993
		NO 176231 B	21-11-1994
		PH 27099 A	26-02-1993
		PT 90710 A, B	29-12-1989
		US 5698327 A	16-12-1997
		US 5413844 A	09-05-1995